

ATENT COOPERATION TRE, Y

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

**NOTIFICATION OF ELECTION
(PCT Rule 61.2)**

**Assistant Commissioner for Patents
United States Patent and Trademark
Office
Box PCT
Washington, D.C.20231
ETATS-UNIS D'AMERIQUE**

Date of mailing: 18 May 2000 (18.05.00)	in its capacity as elected Office
International application No.: PCT/EP98/07174	Applicant's or agent's file reference: H 1243-PCT
International filing date: 10 November 1998 (10.11.98)	Priority date:
Applicant: LEHMKUHL, Josef et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

in the demand filed with the International preliminary Examining Authority on:

05 January 2000 (05.01.00)

in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election was
 was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

<p>The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland</p> <p>Facsimile No.: (41-22) 740.14.35</p>	<p>Authorized officer:</p> <p style="text-align: center;">J. Zahra</p> <p>Telephone No.: (41-22) 338.83.38</p>
---	--

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

2

Applicant's or agent's file reference H 1243-PCT	FOR FURTHER ACTION	See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)
International application No. PCT/EP98/07174	International filing date (day/month/year) 10 November 1998 (10.11.98)	Priority date (day/month/year)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C01F 7/00,		
Applicant	RETHMANN LIPPEWERK GMBH	

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 8 sheets, including this cover sheet.

This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of 4 sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I Basis of the report
- II Priority
- III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV Lack of unity of invention
- V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI Certain documents cited
- VII Certain defects in the international application
- VIII Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 05 January 2000 (05.01.00)	Date of completion of this report 19 March 2001 (19.03.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.*):

the international application as originally filed.

the description, pages 1-10, as originally filed,
pages _____, filed with the demand,
pages _____, filed with the letter of _____,
pages _____, filed with the letter of _____.

the claims, Nos. _____, as originally filed,
Nos. 1-17, as amended under Article 19,
Nos. _____, filed with the demand,
Nos. _____, filed with the letter of _____,
Nos. _____, filed with the letter of _____.

the drawings, sheets/fig _____, as originally filed,
sheets/fig _____, filed with the demand,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

the description, pages _____

the claims, Nos. _____

the drawings, sheets/fig _____

3. This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORTInternational application No.
PCT/EP 98/07174**Supplemental Box**
(To be used when the space in any of the preceding boxes is not sufficient)

Continuation of: Box III

Claim 15 is unclear and fails to meet the requirements of PCT Article 6 because the subject matter for which protection is sought is not clearly defined. On the basis of the phrase "anions of the additional mineral acid(s) specified in Claim 12" it is not possible for a person skilled in the art to determine the technical features needed in order to carry out the defined process. Neither the wording of the claim nor the description makes it clear whether the said mineral acids can include those specified in Claim 12 or whether the intended meaning is a mineral acid other than one of those specified in Claim 12.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/EP 98/07174

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	13	YES
	Claims	1-12, 14, 16, 17	NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	13	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-14, 16, 17	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

1. This report makes reference to the following documents:

D1: US-A-2 636 830

D2: DE-A-196 11 454

having translated

2. Novelty (PCT Article 33(1) and (2))

2.1 Document D1 discloses a method for preparing a calcium compound that contains water of crystallisation and has the general formula $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, which can also be expressed as $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (see column 1, lines 50-53, and column 2, line 13). The method involves reacting CaO, soluble Al_2O_3 (for example, in the form of sodium aluminate (Example A)) in the presence of CO_2 (column 3, lines 12-16). In Example A, the crystalline product is allowed to settle, the water is drained off, and the precipitate is dried at 220°F (104°C). The product is then purified by repeated slurring in water followed by sedimentation (column 5, lines 23-29). Since only process steps a) and b) are compulsory, and only the optional process steps c) and d) are not anticipated by D1, the subject matter of Claim 1 cannot be considered novel over D1.

2.2 The process according to D1 (column 5, Example A) uses Na_2O and Al_2O_3 in a ratio of 1.2: 1. The process starts with the sodium aluminate, and the Ca(OH)_2 suspension is added in a

mixing ratio of 1:11.9 ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{CaO}$). The reaction time is 1080 minutes at a temperature of 75°F (23.9°C). The water is then separated from the precipitate by mechanical means ("siphoned off"), and the product is dried at 220°F (104°C) and ground. Hence the subject matter of Claims 3, 4, 6, 7, 8 and 10 cannot be considered novel over D1.

2.3 Document D2 describes a process for preparing the product CARBOSUL, a calcium compound that contains water of crystallisation and has the empirical formula $\text{xCaO} \cdot \text{yAl}_2\text{O}_3 \cdot \text{zCaSO}_4 \cdot \text{aCaCO}_3 \cdot \beta\text{H}_2\text{O}$ ($x = 2-4$, $y = 1-2$, $z = 2-4$, $a = 1-3$, $\beta = 10-30$) (page 1, line 19), and which is also a product of the process according to Claim 1 of the present application (steps a) to d)). In the preferred embodiment of the process, a sulphate-containing medium (e.g. dilute sulphuric acid, in particular waste acid) is combined with a reactive calcium compound (e.g. milk of lime) and a reactive aluminium compound (e.g. an alkaline sodium aluminate solution), and CO_2 is added (page 2, lines 65-68, and page 3, lines 5-16). However, when preparing a finely dispersed precipitate, the preferred procedure is to start with the calcium compound and then add the aluminium compound and other components (page 3, lines 29-31). Claim 1 of D1 likewise does not specify the sequence in which the various reactants are added. It is therefore implicit that the preferred embodiment in D2 initially yields a product of the general empirical formula $\text{xCaO} \cdot \text{yAl}_2\text{O}_3 \cdot \text{aCaCO}_3 \cdot \beta\text{H}_2\text{O}$, which then becomes a product of the empirical formula $\text{xCaO} \cdot \text{yAl}_2\text{O}_3 \cdot \text{zCaSO}_4 \cdot \text{aCaCO}_3 \cdot \beta\text{H}_2\text{O}$ by partial ion exchange of the carbonate and sulphate ions. The precipitate is sedimented and then mechanically dewatered, dried and triturated (page 3, lines 23-29), and optionally slurried again in water (page 3, lines 46-47). Hence the subject matter of Claim 1 of the present application (process steps a) to d)) cannot be considered novel over D2.

2.4 The alkaline sodium aluminate solution in D2 is a waste pickling acid (page 3, line 13). The ratio of Na_2O to Al_2O_3

in the process according to D2 is (1.3 to 5):1 (page 3, line 16). The process starts with the $\text{Ca}(\text{OH})_2$ suspension, and the sodium aluminate is added, with a molar ratio of 1:2.7 (Al: $\text{Ca}(\text{OH})_2$) in the case of Example 1. The precipitate is mechanically dewatered, dried and triturated (page 3, lines 43-45), and the product is calcined and triturated at 200-1000°C (page 3, lines 48-50). Hence the subject matter of Claims 2, 3, 5, 6, 8, 9 and 10 of the present application cannot be considered novel over D2.

- 2.5 The mineral acid used in D2 is dilute sulphuric acid (page 3, lines 5-8). The subject matter of Claims 11 and 12 is therefore not considered novel.
- 2.6 The use of an aluminium-containing sulphuric acid in this type of process is not disclosed in the prior art. The subject matter of Claim 13 is therefore considered novel.
- 2.7 In Example 1 in D2, the proportion of added sulphate in relation to the total aluminium content is 1:4. The subject matter of Claim 14 is therefore not considered novel.
- 2.8 D2 (page 2, lines 3-12) mentions the possibility of using the described products as fillers in paper manufacturing processes or as setting accelerators in hydraulic building materials such as cements and gypsum. The subject matter of Claims 16 and 17 is therefore not considered novel.

3. Inventive step (PCT Article 33(1) and (3))

- 3.1 The reasons why Claims 1-12 are not considered novel are explained in point 2. above. Claim 13 relates to the use of aluminium-containing sulphuric acid as the mineral acid. It is not clear how the use of aluminium-containing sulphuric acid could establish an inventive step by comparison with the use of pure sulphuric acid, particularly since the solution to which the aluminium-containing sulphuric acid is added already contains aluminium ions.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORTInternational application No.
PCT/EP 98/07174**VII. Certain defects in the international application**

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

- a. No references are cited for the prior art discussed in the description (PCT Rule 5.1(a)(ii)).
- b. The application includes information which is clearly irrelevant, such as internal references ("H 1243 CAP-CAPSUL") and the letterhead of the applicant's representative.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 98/07174

VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

Claims 4 and 5 and lines 13-18 on page 5 of the description define the sequence in which the reaction solutions are added, and are unclear because ultimately the sequence of addition does not seem to matter.

T 4

**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM
GEBIET DES PATENTWESENS**

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)



Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts H 1243-PCT	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP98/07174	Internationales Anmelde datum (Tag/Monat/Jahr) 10/11/1998	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 10/11/1998
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C01F7/00		
Anmelder RETHMANN LIPPEWERK GMBH et al.		

<p>1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.</p> <p>2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 8 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).</p> <p>Diese Anlagen umfassen insgesamt 4 Blätter.</p>
<p>3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:</p> <ul style="list-style-type: none"> I <input checked="" type="checkbox"/> Grundlage des Berichts II <input type="checkbox"/> Priorität III <input checked="" type="checkbox"/> Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erforderliche Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit IV <input type="checkbox"/> Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung V <input checked="" type="checkbox"/> Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erforderlichen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung VI <input type="checkbox"/> Bestimmte angeführte Unterlagen VII <input checked="" type="checkbox"/> Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung VIII <input checked="" type="checkbox"/> Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 05/01/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 19.03.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Kafka, B Tel. Nr. +49 89 2399 8140



INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP98/07174

I. Grundlage des Berichts

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten.*):

Beschreibung, Seiten:

1-10 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-17 in der nach Artikel 19 geänderten Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- Beschreibung, Seiten:
- Ansprüche, Nr.:
- Zeichnungen, Blatt:

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP98/07174

5. Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

III. Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erforderliche Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit

1. Folgende Teile der Anmeldung wurden nicht daraufhin geprüft, ob die beanspruchte Erfindung als neu, auf erforderlicher Tätigkeit beruhend (nicht offensichtlich) und gewerblich anwendbar anzusehen ist:

die gesamte internationale Anmeldung.
 Ansprüche Nr. 15.

Begründung:

Die gesamte internationale Anmeldung, bzw. die obengenannten Ansprüche Nr. beziehen sich auf den nachstehenden Gegenstand, für den keine internationale vorläufige Prüfung durchgeführt werden braucht (*genaue Angaben*):

Die Beschreibung, die Ansprüche oder die Zeichnungen (*machen Sie hierzu nachstehend genaue Angaben*) oder die obengenannten Ansprüche Nr. 15 sind so unklar, daß kein sinnvolles Gutachten erstellt werden konnte (*genaue Angaben*):
siehe Beiblatt

Die Ansprüche bzw. die obengenannten Ansprüche Nr. sind so unzureichend durch die Beschreibung gestützt, daß kein sinnvolles Gutachten erstellt werden konnte.

Für die obengenannten Ansprüche Nr. wurde kein internationaler Recherchenbericht erstellt.

2. Eine sinnvolle internationale vorläufige Prüfung kann nicht durchgeführt werden, weil das Protokoll der Nukleotid- und/oder Aminosäuresequenzen nicht dem in Anlage C der Verwaltungsvorschriften vorgeschriebenen Standard entspricht:

Die schriftliche Form wurde nicht eingereicht bzw. entspricht nicht dem Standard.

Die computerlesbare Form wurde nicht eingereicht bzw. entspricht nicht dem Standard.

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erforderlichen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER
PRÜFUNGSBERICHT**

Internationales Aktenzeichen PCT/EP98/07174

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	13
	Nein: Ansprüche	1-12,14,16-17
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	
	Nein: Ansprüche	13
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-14,16-17
	Nein: Ansprüche	

**2. Unterlagen und Erklärungen
siehe Beiblatt**

VII. Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

Es wurde festgestellt, daß die internationale Anmeldung nach Form oder Inhalt folgende Mängel aufweist:
siehe Beiblatt

VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:
siehe Beiblatt

Zu Punkt III

Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit

Der Anspruch 15 ist nicht klar und erfüllt die Erfordernisse des Artikels 6 PCT insofern nicht, als der Gegenstand des Schutzbegehrens nicht klar definiert ist. Die folgenden Angaben ermöglichen es einem Fachmann nicht, festzustellen, welche technischen Merkmale notwendig sind, um den genannten Prozeß durchzuführen:

- "...Anionen der in Anspruch 12 genannten weiteren Mineralsäure(n)...": weder aus der Formulierung des Anspruches noch aus der Beschreibung wird klar, ob es sich bei der genannten Mineralsäure auch um diejenige aus Anspruch 12 handeln kann, oder ob es sich hier um eine weitere, von der aus Anspruch 12 verschiedene Mineralsäure handeln soll.

Zu Punkt V

Begründete Feststellung nach Regel 66.2(a)(ii) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1) Es wird auf folgende Dokumente verwiesen:

D1: US-A-2 636 830

D2: DE 196 11 454 A

2) Neuheit - Artikel 33 (1) und (2) PCT

2.1. D1 offenbart eine Methode zur Herstellung einer Kristallwasser-haltigen Calciumverbindung mit der allgemeinen Formel $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, die jedoch alternativ auch als $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ausgedrückt werden kann (Spalte 1 Zeilen 50-53 und Spalte 2 Zeile 13). Hierzu werden CaO , lösliches Al_2O_3 (z.B. in Form von Natriumaluminat (Bsp. A)) in Gegenwart von CO_2 umgesetzt (Spalte 3 Zeilen 12-16). Entsprechend Beispiel A lässt man das kristalline Produkt absetzen, zieht das Wasser ab und trocknet den Niederschlag bei 220°F (104°C). Anschließend wird das Produkt durch mehrmaliges Aufschlämmen in Wasser und anschließende Sedimentation gereinigt (Spalte 5 Zeilen 23-29). Da lediglich die Verfahrens-

schritte a) und b) obligatorisch sind und nur die optionalen Verfahrensschritte c) und d) aus Anspruch 1 nicht durch D1 vorweggenommen werden, kann der Gegenstand von Anspruch 1 in Hinblick auf D1 nicht als neu gelten.

- 2.2. In dem Verfahren von D1 (Spalte 5 Beispiel A) werden Na₂O und Al₂O₃ im Verhältnis 1,2:1 eingesetzt. Das Natriumaluminat wird in dem Verfahren vorgelegt und die Ca(OH)₂-Suspension hinzugefügt, wobei das Verhältnis Al₂O₃:CaO 1:11,9 beträgt. Die Reaktionszeit beträgt 1080 min bei einer Temperatur von 75°F (23,9°C). Anschließend wird das Wasser mechanisch von dem Präzipitat entfernt ("siphoned off"), und das Produkt bei 220°F (104°C) getrocknet und zerkleinert. Damit kann für die Gegenstände der Ansprüche 3, 4, 6, 7, 8 und 10 in Hinblick auf D1 keine Neuheit anerkannt werden.
- 2.3. D2 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung des Produktes CARBOSUL, einer Kristallwasser-haltigen Calciumverbindung, mit der Summenformel xCaO.yAl₂O₃.zCaSO₄.aCaCO₃.βH₂O (x=2-4, y=1-2, z=2-4, a=1-3, β=10-30) (Seite 1 Zeile 19), die ebenfalls ein Produkt des erfindungsgemäß Verfahrens (Schritte a)-d)) ist. In der vorzugsweisen Variante des Verfahrens wird ein sulfathaltiges Medium (z.B. verdünnte Schwefelsäure, insbesondere Abfallsäure) mit einer reaktiven Ca-Verbindung (z.B. Kalkmilch) und einer reaktiven Al-Verbindung (z.B. einer alkalischen Na-aluminatlösung) kombiniert und CO₂ einleitet (Seite 2 Zeilen 65-68 und Seite 3 Zeilen 5-16). Zur Herstellung eines feindispersen Präzipitats wird es jedoch bevorzugt, die Ca-Verbindung vorzulegen und danach die Al-Verbindung und andere Komponenten zuzugeben (Seite 3 Zeilen 29-31). Auch ist in Anspruch 1 von D1 die Reihenfolge der Zugabe der verschiedenen Reaktanden nicht vorgegeben. Entsprechend entsteht nach der vorzugsweisen Variante von D2 implizit zunächst ein Produkt mit der allgemeinen Summenformel xCaO.yAl₂O₃.aCaCO₃.βH₂O das anschließend durch teilweisen Ionenaustausch der Carbonat- und Sulfationen in ein Produkt mit der Summenformel xCaO.yAl₂O₃.zCaSO₄.aCaCO₃.βH₂O übergeht. Es erfolgt eine Sedimentation des Präzipitats, das anschließend mechanisch entwässert, getrocknet und gemahlen wird (Seite 3 Zeilen 23-29) und eventuell erneut in Wasser aufgeschlämmt wird (Seite 3 Zeilen 46-47). Auch in Hinblick auf D2 kann der Gegenstand von Anspruch 1 (Prozeßschritte a)-d)) daher nicht als neu gelten.

2.4. Als alkalische Na-aluminatlösung wird in D2 Abfallbeizlauge verwendet (Seite 3 Zeile 13). Das Verhältnis von Na_2O und Al_2O_3 im Verfahren von D2 beträgt (1,3 bis 5):1 (Seite 3 Zeile 16). Die $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Suspension wird in dem Verfahren vorgelegt und das Natriumaluminat wird hinzugefügt, wobei das molare Verhältnis $\text{Al}:\text{Ca}(\text{OH})_2$ 1:2,7 beträgt im Falle von Beispiel 1. Das Präzipitat wird mechanisch entwässert, getrocknet und gemahlen (Seite 3 Zeilen 43-45), und das Produkt bei 200 bis 1000°C calciniert und gemahlen (Seite 3 Zeilen 48-50). Damit kann für die Gegenstände der Ansprüche 2, 3, 5, 6, 8, 9 und 10 in Hinblick auf D2 keine Neuheit anerkannt werden.

2.5. In D2 wird verdünnte Schwefelsäure als Mineralsäure eingesetzt (Seite 3 Zeilen 5-8). Daher wird der Gegenstand der Ansprüche 11 und 12 nicht als neu betrachtet.

2.6. Die Verwendung einer Aluminium-haltigen Schwefelsäure in einem derartigen Verfahren wird im Stand der Technik nicht offenbart. Der Gegenstand von Anspruch 13 wird daher als neu betrachtet.

2.7. In Beispiel 1 von D2 beträgt das Verhältnis des zugefügten Sulfats zum Gesamt-Aluminiumgehalt 1:4. Daher wird der Gegenstand von Anspruch 14 nicht als neu betrachtet.

2.8. Auf Seite 2 Zeilen 3-12 von D2 werden Füllstoffe bei der Herstellung von Papier und Abbindebeschleuniger für hydraulische Baustoffe wie Zemente und Gipse als beispielshafte Verwendungsmöglichkeiten der erfindungsgemäßen Produkte genannt. Daher wird der Gegenstand der Ansprüche 16 und 17 nicht als neu betrachtet.

3) Erfinderische Tätigkeit - Artikel 33 (1) und (3) PCT

3.1. Unter Punkt 2) wurde bereits begründet weshalb Ansprüche 1 bis 12 als nicht neu betrachtet werden. Anspruch 13 beansprucht die Verwendung von Al-haltiger Schwefelsäure als Mineralsäure. Es ist nicht ersichtlich, in welcher Hinsicht die Verwendung von Al-haltiger Schwefelsäure gegenüber der Verwendung von reiner Schwefelsäure eine erforderliche Tätigkeit begründen könnte, insbesondere als die Lösung, zu der die Al-haltige Schwefelsäure hinzugefügt wird, ohne-

hin Al-Ionen enthält.

Zu Punkt VII

Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

- a. Für den in der Beschreibung der Anmeldung diskutierten Stand der Technik werden keine entsprechenden Referenzen zitiert (Rule 5.1(a)(ii) PCT).
- b. Die Anmeldungsunterlagen unterhalten offensichtlich belanglose Informationen wie etwa interne Referenzen ("H 1243 CAP-CASUL") oder den Briefkopf des Vertreters des Anmelders.

Zu Punkt VIII

Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

- a. Ansprüche 4 und 5 sowie Seite 5 Zeilen 13-18 der Beschreibung definieren die Reihenfolge der Zugabe der einzelnen Reaktionslösungen und sind unklar, da es letztenendes belanglos zu sein scheint in welcher Reihenfolge die Zugabe erfolgt.

MÜNCHEN
Pienzenauer-Str. 2
D-81679 München
Tel.: +49- 89 9829 0272
Fax: +49- 89 9829 0273
[+49- 89 989 358]

RUSCHKE HARTMANN BECKER
MÜNCHEN - BERLIN
Anwaltssozietät

Patentanwälte
European Patent Attorneys
European Tradem.Attorneys
Dr. Ing. Hans Ruschke 1932-1980
Dipl.-Ing. Hans E. Ruschke
Dipl.-Chem. Dr. G. Hartmann

PA DR. G. HARTMANN Pienzenauerstr. 2 D-81679 München

5

Rechtsanwälte
Horst Ch. Becker, DEA
Donata Gräfin von Kagenbeck

Consultant
European Patent Attorney
British Chartered Patent Agent
Paul Madgwick B.Sc.

BÜRO/OFFICE BERLIN:
Kurfürstendamm 125 A
D-10711 Berlin

10 PCT/EP 98/07174
Rethmann Lippewerk GmbH

München, 05.01.00
H 1243-PCT

(Neue) Patentansprüche

15

1. Verfahren zur Herstellung Kristallwasser-haltiger Calciumverbindungen durch chemische Umsetzung von Natriumaluminat und Calciumhydroxid in wäßriger Lösung bzw. Aufschlämmung,
dadurch gekennzeichnet, daß man

20

a) eine wäßrige alkalische Natriumaluminat-Lösung mit festem oder gelöstem bzw. suspendiertem Calcium(hydr)oxid (Kalkmilch) in Gegenwart von Kohlendioxid umsetzt unter Bildung eines Präzipitats aus einem Gemisch von Kristallwasser-haltigen Calciumaluminathydraten mit der folgenden modalen Summenformel:

25

$x\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot z\text{CaCO}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (worin $x = 3-6$, $y = 6-32$, $z = 0-1$) und

30

b) das dabei erhaltene Präzipitat in an sich bekannter Weise durch Sedimentation abtrennt, entwässert, gegebenenfalls mit Wasser wäscht und den dabei erhaltenen Filterkuchen trocknet und/oder calciniert und/oder mahlt,

GEÄNDERTES BLATT

c) oder den in der Stufe (b) erhaltenen Filterkuchen in feuchter oder getrockneter Form in Wasser suspendiert und mit mindestens einer Mineralsäure und/oder mindestens einem Salz derselben versetzt unter Bildung eines Kristallwasser-haltigen Calciumaluminatsalz-Präzipitats,

5

d) das man in an sich bekannter Weise durch Sedimentation abtrennt, entwässert, gegebenenfalls mit Wasser wäscht und den dabei erhaltenen Filterkuchen zerkleinert und gegebenenfalls trocknet und/oder mahlt.

10

(

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als wäßrige alkalische Natriumaluminatlösung eine Abfallbeizlauge, wie sie bei der Oberflächenbehandlung von Aluminiummetall gewonnen wird, einsetzt.

15

15 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man eine wäßrige alkalische Natriumaluminatlösung bzw. Abfallbeizlauge verwendet, in der Na_2O und Al_2O_3 in einem Molverhältnis von (1,0 bis 10,0):1, vorzugsweise von (1,2 bis 2,5):1, vorliegen.

20

20 4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man in der Stufe (a) die wäßrige alkalische Natriumaluminatlösung vorlegt und dann Calcium(hydr)oxid zugibt.

25

25 5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man in der Stufe (a) Calcium(hydr)oxid vorlegt und dann die wäßrige alkalische Natriumaluminatlösung zugibt.

30

6. Verfahren Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß man, bezogen auf 1 mol Al_2O_3 -Äquivalent, 2 bis 8 mol CaO -Äquivalent, vorzugsweise 3 bis 5 mol CaO -Äquivalent, zugibt.

7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Präzipitat-Fällung in der Stufe (a) innerhalb einer Reaktionszeit von 5 bis 3000 min, vorzugsweise von 60 bis 600 min, bei einer Temperatur von 5 bis 60°C, vorzugsweise von 30 bis 50°C, durchführt.

5

8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man das Calciumaluminathydrat-Präzipitat in der Stufe (b) mechanisch entwässert, vorzugsweise unter Anwendung einer Druckfiltration, insbesondere mittels einer Kammerfilterpresse oder einer Membranfilterpresse, sowie alternativ unter Verwendung eines Vakuumbandfilters oder einer Zentrifuge.

10

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man das entwässerte Calciumaluminathydrat-Präzipitat bei einer Temperatur von < 15 100°C trocknet und zerkleinert, vorzugsweise mahlt.

15

10. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man das entwässerte Calciumaluminathydrat-Präzipitat bei einer Temperatur von 100 bis 1300°C, vorzugsweise von 100 bis 500°C, trocknet bzw. calciniert und 20 zerkleinert, vorzugsweise mahlt.

15

11. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man den entwässerten und gegebenenfalls gewaschenen Filterkuchen der Stufe (b) in Wasser suspendiert und mit mindestens einer 25 Mineralsäure und/oder mindestens einem Salz derselben versetzt unter Bildung eines Kristallwasser-haltigen hochweißen Calciumaluminatsalz-Präzipitats, das man gegebenenfalls nach Anspruch 9 oder Anspruch 10 weiterverarbeitet.

30

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß man als Mineralsäure Salzsäure, Flußsäure, Schwefelsäure, Kieselsäure und/oder

Kohlensäure bzw. Salze derselben, insbesondere deren Alkalimetall-, Erdalkalimetall- und Aluminiumsalze, verwendet.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß man als
5 Mineralsäure eine Aluminium-haltige Schwefelsäure, vorzugsweise eine Abfallsäure aus Eloxit-Betrieben, verwendet.
14. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß man dem in
Wasser suspendierten Filterkuchen der Stufe (b), bezogen auf dessen Ge-
10 samt-Aluminiumgehalt, Sulfat im Verhältnis 1 Gew.-Teil Al zu 4 bis 7 Gew.-
Teilen SO₄ zugibt.
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß man zu-
sätzlich Anionen der in Anspruch 12 genannten weiteren Mineralsäure(n)
15 und/oder deren Salze in Mengen von 1 Gew.-Teile Al zu 0,5 bis 10 Gew.-
Teilen Anionen, bezogen auf den Gesamt-Aluminiumgehalt der Suspension,
zugibt.
16. Verwendung der bei dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15
20 erhaltenen Produkte in Form einer wäßrigen Suspension und/oder in fester
Form als hochweißes Streich-Pigment für die Oberflächenbeschichtung von
Papier oder als Füllstoff bei der Herstellung von Papier oder bei der Herstel-
lung von Farben und Lacken, vorzugsweise für den Innen- und Außenbereich.
- 25 17. Verwendung der bei dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15
erhaltenen Produkte als flammhemmender Füllstoff für den Brandschutz in
Baustoffen, Isoliermaterialien, Putzen, Tapeten, Pappen, Papieren, für die
Herstellung von Farben und Lacken, als Füllstoff zur Herstellung von Gips-
bzw. Bauplatten oder als hydraulisch aktives Additiv zur Herstellung von
30 Quellzementen, Quellgipsen und Estrichen, zur Mikrofaserbewehrung in Ze-
menten und Mörteln oder als Quellkomponente bei der Herstellung von explo-
sionsfreien Sprengstoffen.

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C01F 7/00, D21H 17/67, 19/38	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/27752 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 18. Mai 2000 (18.05.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/07174 (22) Internationales Anmeldedatum: 10. November 1998 (10.11.98)		(81) Bestimmungsstaaten: NO, PL, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): RETHMANN LIPPEWERK GMBH [DE/DE]; Brunnenstrasse 138, D-44536 Lünen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): LEHMKUHL, Josef [DE/DE]; Königsteinerstrasse 33, D-65719 Hofheim (DE). FENDEL, Ansgar [DE/DE]; Friedenstrasse 13, D-44139 Dortmund (DE). BINGS, Hubert [DE/DE]; Brunnenstrasse 138, D-44536 Lünen (DE). (74) Anwalt: HARTMANN, Günter, Pienzenauerstrasse 2, D-81679 München (DE).		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING CALCIUM COMPOUNDS CONTAINING WATER OF CRYSTALLISATION

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG KRISTALLWASSER-HALTIGER CALCIUMVERBINDUNGEN

(57) Abstract

The invention relates to the production of calcium compounds containing water of crystallisation by means of a chemical reaction between an aqueous alkaline sodium aluminate solution and solid or dissolved or suspended calcium (hydr)oxide in the presence of carbon dioxide or carbonate; and to the use of these compounds. The resulting precipitate is separated by sedimentation, dehydration, drying and/or calcination and/or grinding or suspending the resulting filter cake and reacted with at least one mineral acid and/or at least one salt of the same. The resulting precipitate, which contains water of crystallisation, is separated by sedimentation, dehydration, drying and/or grinding. The resulting compounds can be used as fillers or as extra white pigments for producing and surface-treating paper, cardboard or card, for producing paints and lacquers, as a flame-retardant filler for fire-protecting construction materials and as a filler for producing plasterboards or building slabs or as a hydraulically active additive for producing expansive cements, expansive plasters and screed and as a swelling component for explosion-protected explosives.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft die Herstellung und Verwendung Kristallwasser-haltiger Calciumverbindungen durch chemische Reaktion zwischen einer wässrigen alkalischen Natriumaluminat-Lösung und festem oder gelöstem bzw. suspendiertem Calcium(hydr)oxid in Gegenwart von Kohlendioxid oder Carbonat und Abtrennung des dabei erhaltenen Präzipitats durch Sedimentation, Entwässerung, Trocknung und/oder Calcinierung und/oder Mahlung oder Suspendieren des erhaltenen Filterkuchens und Umsetzung desselben mit mindestens einer Mineralsäure und/oder mindestens einem Salz derselben und Abtrennung des dabei erhaltenen Kristallwasser-haltigen Präzipitats durch Sedimentation, Entwässern, Trocknen und/oder Mahlen. Die dabei erhaltenen Verbindungen sind verwendbar als Füllstoffe oder hochweisse Pigmente bei der Herstellung und Oberflächenbeschichtung von Papier, Pappe oder Karton, bei der Herstellung von Farben und Lacken, als flammhemmender Füllstoff für den Brandschutz in Baustoffen sowie als Füllstoff zur Herstellung von Gips- bzw. Bauplatten oder als hydraulisch aktives Additiv zur Herstellung von Quellzementen, Quellgipsen und Estrichen sowie als Quellkomponente für explosionsfreie Sprengmittel.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Maurenien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

5

10

15 Verfahren zur Herstellung Kristallwasser-haltiger Calciumverbindungen

Die Erfindung betrifft die Herstellung und Verwendung Kristallwasser-haltiger Calciumverbindungen, insbesondere ionogen gebundener Verbindungen auf 20 Calciumaluminathydrat- und Calciumaluminatsalz-Basis, vorzugsweise der entsprechenden Sulfate, Silicate, Carbonate, Fluoride und/oder Chloride. Die dabei erhaltenen unterschiedlichen Verbindungen sind verwendbar als Füllstoffe oder hochweiße Pigmente bei der Herstellung und Oberflächenbeschichtung von Papier, Pappe oder Karton, bei der Herstellung von Farben und Lacken, beispielsweise bei der Herstellung von Farben und Lacken für den Innen- und Außenbereich oder für den Rostschutz auf Metallen, als flammhemmender 25 Füllstoff für den Brandschutz in Baustoffen, Isoliermaterialien, Putzen, Tapeten, Pappen, Papieren und Farben sowie als Füllstoff zur Herstellung von Gips- bzw. Bauplatten, Putzen, Farben oder als hydraulisch aktives Additiv zur 30 Herstellung von Quellzementen, Quellgipsen und Estrichen sowie als Quellkomponente für explosionsfreie Sprengmittel.

2

Füllstoffe und Additive, insbesondere mineralische Füllstoffe und Additive, werden in großem Umfang unter anderem in der Kunststoff-, Farben-, Reifen- und Keramikindustrie sowie in der Baustoffindustrie, insbesondere in der Zellstoff- und Papierindustrie, verwendet.

5

Papier, Karton und Pappe werden beispielsweise aus einer wäßrigen Suspension im wesentlichen durch Entwässern, Trocknen und Pressen hergestellt. Dabei werden neben Faserstoffen wie Cellulose und Holzschliff unter anderem auch Füllstoffe, vorzugsweise die natürlichen Minerale Kaolin (Aluminosilicate) und Kreide (Calciumcarbonat), verwendet. Je nach Anforderung an die Papier- bzw. Kartonqualität (Bedruckbarkeit, Weißgrad, Glanz, Festigkeit und dgl.) ist der mengenmäßige Einsatz von Füllstoffen jedoch begrenzt. In der Regel liegt er bei 10 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Papierge wicht. In Deutschland werden in der Papierindustrie pro Jahr etwa 3 Millionen Tonnen Füllstoffe verbraucht.

Mineralische Natur-Füllstoffe müssen abgebaut, gereinigt (z.B. gewaschen) und gemahlen werden. Höhere Qualitätsanforderungen der Füllstoff-Verarbeiter haben dazu geführt, daß vermehrt synthetische Präzipitate, vorzugsweise gefälltes Calciumcarbonat, eingesetzt werden. Man hat auch bereits mehrfach versucht, Gips (Calciumsulfat) als Füllstoff einzusetzen, insbesondere die in großen Mengen anfallenden Reaktionsprodukte aus den Rauchgas-Entschwefelungsanlagen von Kraftwerken (REA-Gips). Dies scheiterte bisher jedoch daran, daß Calciumsulfat bis zu einer Konzentration von etwa 2 g SO₄²⁻ pro Liter wasserlöslich ist und kein ausreichender "Weißgrad" erreicht wurde. Bei der Papierherstellung kommt es im Prozeßwasserkreislauf zu einer Anreicherung von gelöstem Calciumsulfat und daher zu unerwünschten Ablagerungen sowie zu mikrobiologischen Problemen (beispielsweise durch Bakterien wie Desulfovibrio oder Desulfazomaculum).

30

In der Papierindustrie wird bereits ein Calciumaluminiumsulfat-Präzipitat als Streichpigment für hochwertige Papiere eingesetzt. Dieses Produkt wird aus

3

den Rohstoffen Aluminiumsulfat und Kalkhydrat nach der folgenden Reaktionsgleichung gewonnen:



5

Weil die obengenannte chemische Reaktion spontan nur bei hohem pH-Wert > 12 abläuft, ist ein Überschuß an Kalkhydrat erforderlich. Weiterhin können nach dieser Methode nur Suspensionen mit einem Feststoffgehalt < 50 % hergestellt werden, die u.a. als Satinweiß bekannt sind.

10

Ein weiterer großer Anwendungsbedarf für mineralische Füllstoffe ergibt sich in der gesamten Baustoffindustrie. Die Entwicklung geht hier zur Fertigbauweise und dem vermehrten Einsatz von Bauplatten. Diese sollen möglichst stabil, wärme- und schalldämmend, aber dennoch leicht und mit guten Brandschutzeigenschaften ausgestattet sein. Aus diesem Grund werden in steigendem Maße Bauplatten auf der Basis von Gips, entweder als Gipskartonplatten (außen Karton, innen Gips) oder als Gipsfaserplatten (z.B. Gemische von Papierfasern und Gips) hergestellt. Gips hat einen Kristallwasseranteil von 2 mol bzw. 21 Gew.-%. Somit ist ein gewisser Brandschutz gewährleistet. Dieser Brandschutz könnte jedoch mit Calciumaluminatsalz-Präzipitaten mit höherem Gehalt an Kristallwasser deutlich verbessert werden.

Ein weiterer Anwendungsfall ergibt sich bei der Herstellung von Dämmplatten auf der Basis von Fasern oder andersartiger Isoliermaterialien. Diese werden aus Zellstoff, Altpapier, Alttextilien, Kokos u.a. Faserstoffen durch Pressen hergestellt und müssen durch Zugabe von geeigneten Additiven einen ausreichenden Brandschutz aufweisen. Als Brandschutzmittel eignen sich dafür mineralische Stoffe mit einem hohen Kristallwassergehalt.

30 Eine weitere Möglichkeit für die Anwendung von Calciumaluminat-Produkten in der Baustoffindustrie ist der Einsatz als Quellkomponente. Hier werden Calciumaluminate und Calciumsulfoaluminate verwendet, deren Herstellung durch

4

Sintern von Rohstoffen wie Bauxit, Gips und Kalk bei sehr hohen Temperaturen von bis zu 1400°C erfolgt. Diese Herstellung ist sehr kostenintensiv und aufwendig. Eine alternative kostengünstigere Herstellung von Quellkomponenten wäre daher sehr erwünscht.

5

Aufgabe der Erfindung war es daher, Kristallwasser-haltige Calciumverbindungen zu finden, die sich im Rahmen eines großtechnisch durchführbaren Verfahrens als Präzipitate leicht herstellen lassen und die mit Vorteil auf den obengenannten Anwendungsbereichen eingesetzt werden können.

10

Es wurde gefunden, daß diese Aufgabe erfindungsgemäß gelöst werden kann durch ein Verfahren zur Herstellung Kristallwasser-haltiger Calciumverbindungen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man

15 a) durch chemische Reaktion zwischen einer wässrigen alkalischen Natriumaluminat-Lösung und festem oder gelöstem bzw. suspendiertem Calcium(hydr)oxid in Gegenwart von Kohlendioxid oder Carbonat ein Präzipitat aus einem Gemisch von Kristallwasser-haltigen Calciumaluminathydraten mit der folgenden modalen Summenformel herstellt
20 (nachstehend allgemein als "Kristallwasser-haltiges Calciumaluminathydrat" bezeichnet):



25 b) das dabei erhaltene Präzipitat in an sich bekannter Weise durch Sedimentation abtrennt, entwässert, gegebenenfalls mit Wasser wäscht und den dabei erhaltenen Filterkuchen trocknet und/oder calciniert und/oder mahlt,
30 c) oder den Filterkuchen der Stufe (b) in Wasser suspendiert und mit mindestens einer Mineralsäure und/oder mindestens einem Salz derselben versetzt unter Bildung eines Kristallwasser-haltigen Calciumalumi-

natsalz-Präzipitats, das man in an sich bekannter Weise durch Sedimentation abtrennt, entwässert, gegebenenfalls mit Wasser wäscht und den dabei erhalten Filterkuchen zerkleinert.

5 Als wäßrige alkalische Natriumaluminatlösung setzt man vorzugsweise eine Abfallbeizlauge ein, wie sie bei der Oberflächenbehandlung von Aluminiummetall mit Natronlauge gewonnen wird.

10 Eine besonders bevorzugt verwendete wäßrige alkalische Natriumaluminatlösung bzw. Abfallbeizlauge ist eine solche, in der Na_2O und Al_2O_3 in einem Molverhältnis von (1,0 bis 10,0):1, vorzugsweise von (1,2 bis 2,5):1, vorliegen.

15 Gemäß einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung legt man in der Stufe (a) eine verdünnte Natronlauge vor und gibt dann die alkalische Natriumaluminatlösung zu, der man dann Calciumhydroxid oder Calciumoxid in fester oder gelöster bzw. in Natronlauge suspendierter Form zusetzt. Die Reihenfolge der Zugabe von Natriumaluminatlösung und Calcium(hydr)oxid kann aber auch umgekehrt werden.

20 Als Calciumverbindung(en) verwendet man vorzugsweise Kalkmilch (Kalkhydrat bzw. $\text{Ca}(\text{OH})_2$), oder Branntkalk (CaO).

25 Die Calciumverbindung(en) wird (werden) vorzugsweise in einer Menge von 2 bis 8 mol CaO-Äquivalenten, insbesondere von 3 bis 5 mol CaO-Äquivalenten, auf 1 mol Al_2O_3 -Äquivalent eingesetzt.

30 Die Präzipitatfällung in der Stufe (a) wird vorzugsweise innerhalb einer Reaktionszeit von 5 bis 3000 min, insbesondere von 60 bis 600 min, bei einer Temperatur von 5 bis 60°C, vorzugsweise von 30 bis 50°C, durchgeführt. Dabei entsteht ein weißes Kristallwasser-haltiges Calciumaluminathydrat-Präzipitat.

6

Gemäß einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung wird das Calciumaluminathydrat-Präzipitat in der Stufe (b) mechanisch entwässert, vorzugsweise unter Verwendung einer Kammerfilterpresse, einer Membranfilterpresse, eines Vakuumbandfilters oder einer Zentrifuge.

5

Anschließend wird das entwässerte und gegebenenfalls mit Wasser gewaschene Kristallwasser-haltige Calciumaluminathydrat-Präzipitat bei einer Temperatur zwischen 50 und 200°C, getrocknet und zerkleinert, vorzugsweise gemahlen, oder es wird bei einer Temperatur von 200 bis 1300°C, vorzugsweise von 200 bis 500°C, getrocknet bzw. calciniert und zerkleinert, vorzugsweise gemahlen.

10

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung wird der entwässerte und gegebenenfalls mit Wasser gewaschene Filterkuchen der Stufe (b) in Wasser suspendiert und in der Stufe (c) mit mindestens einer Mineralsäure und/oder mindestens einem Salz derselben versetzt unter Bildung eines kristallinen Calciumaluminatsalz-Präzipitats mit einem hohen Kristallwasser-Gehalt.

15

20 Dem in Wasser suspendierten Filterkuchen der Stufe (b) wird in der Stufe (c) als Mineralsäure vorzugsweise Salzsäure, Flußsäure, Schwefelsäure, Kiesel-säure und/oder Kohlensäure bzw. Salze derselben, insbesondere deren Alka-limetall-, Erdalkalimetall- und Aluminium-Salze, zugegeben.

25 Dem in der Stufe (b) erhaltenen Filterkuchen, suspendiert in Wasser, gibt man vorzugsweise Sulfat in Form von Mineralsäuren oder deren Salzen im Ver-hältnis von 1 Gew.-Teil Al zu 4 bis 7 Gew.-Teilen SO₄, bezogen auf deren Ge-samt-Aluminiumgehalt in der Suspension, zu.

30 Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung gibt man zu-sätzlich Anionen der obengenannten Mineralsäure(n) oder/und deren Salze im

Verhältnis von 1 Gew.-Teil Aluminium zu 0,5 bis 10 Gew.-Teilen Anionen, bezogen auf den Gesamt-Aluminiumgehalt der Suspension, zu.

Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren in der Stufe (c) erhältliche, Kri-
5 stallwasser-haltige Präzipitat kann durch Sedimentation abgetrennt und als solches verwendet werden, gegebenenfalls kann es aber auch vor der Verwendung entwässert, vorzugsweise unter Anwendung der Druckfiltration, insbesondere mittels einer Kammerfilterpresse oder einer Membranfilterpresse,
10 sowie alternativ unter Verwendung eines Vakuumbandfilters oder einer Zentrifuge, gegebenenfalls mit Wasser gewaschen und anschließend schonend bei einer Temperatur unter 100°C, vorzugsweise zwischen 30 und 60°C, getrocknet und zerkleinert, vorzugsweise gemahlen, werden. Nach dem Abtrennen, Entwässern und Trocknen kann das Präzipitat aber auch bei einer Temperatur von 100 bis 500°C, vorzugsweise bei 100 bis 200°C, behandelt und zerkleinert, vorzugsweise gemahlen, werden.
15

Die Fällungsreaktion in der Stufe (c) wird vorzugsweise in einer Behandlungszone, insbesondere in Rührwerksbehältern unter Rühren, oder in mehreren Behandlungszonen, insbesondere in mehreren hintereinander geschalteten
20 Behältern unter Rühren, kontinuierlich durchgeführt.

Die Fällung in der Stufe (c) wird vorzugsweise innerhalb einer Reaktionszeit von 5 bis 3000 min, insbesondere von 120 bis 600 min, durchgeführt bei einer Temperatur von vorzugsweise 5 bis 60°C, insbesondere von 20 bis 40°C.
25

Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Präzipitat kann nach dem Entwässern, jedoch auch unter Verwendung geeigneter Dispergatoren suspendiert und als Füllstoff- oder Streichpigment-Suspension zur Herstellung von Zellstoff, Papier, Pappe oder Karton sowie für die Herstellung von
30 Farben und Lacken, Baustoffen, z.B. Putzen, verwendet werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der wie vorstehend beschrieben hergestellten, Kristallwasser-haltigen Produkte als flammhemmender Füllstoff für den Brandschutz in Baustoffen, Isoliermaterialien, Putzen, Tapeten, Pappen, Papieren bei der Herstellung von Farben und Lacken, als

5 Füllstoff zur Herstellung von Gips- bzw. Bauplatten oder als hydraulisch aktives Additiv zur Herstellung von Quellzementen, Quellgipsen, Estrichen und Putzen, sowie zur Mikrofaserbewehrung in Zementen und Mörteln.

Dabei gilt, daß das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältliche Präzipitat auf Basis einer kristallinen Kristallwasser-haltigen Calciumverbindung sowohl in Form einer Slurry oder Suspension als auch in Form eines trockenen Feststoffes oder auch in calcinierter und gemahlener Form als Füllstoff bzw. Additiv eingesetzt werden kann.

10

15 Gemäß einem weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäß hergestellten Kristallwasser-haltigen Calciumverbindungen als Präzipitat im entwässerten und gemahlenen Zustand als Additiv in der Baustoffindustrie, vorzugsweise als Quellkomponente für Zemente und für das explosionsfreie Sprengen sowie zur Mikrofaserbewehrung für Zemente

20 oder Mörtel.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein.

25 Beispiel 1

Einem Rührkessel werden nacheinander zugegeben:

4000 kg Wasser,

30 1500 kg Aluminiumbeizlauge mit 6 Gew.-% Al und 18 Gew.-% Na₂O

450 kg Calciumoxid, als Kalkmilch suspendiert in Wasser

9

Durch chemische Umsetzung entsteht ein weißes Kristallwasser-haltiges Calciumaluminathydrat-Präzipitat. Nach einer Rührzeit von 200 min hat sich das zuvor alkalisch gelöste Aluminium zu über 90 % in schwerlösliches Calciumaluminathydrat-Präzipitat umgesetzt. Das Präzipitat wird als Filterkuchen

5 abgetrennt, mit Wasser gewaschen und wie folgt verarbeitet:

- a) entweder getrocknet und gegebenenfalls gemahlen
- b) oder mit Wasser suspendiert und gemäß Stufe (c) des Verfahrens chemisch weiterbehandelt.

10

Die gewonnene Verbindung lag wie folgt vor:

15 Beispiel 2

Einem Rührkessel werden nacheinander zugegeben:

8000 kg Wasser

20 1000 kg suspendiertes Calciumaluminathydrat-Präzipitat mit 6 Gew.-% Al und
14 Gew.-% CaO, hergestellt nach Beispiel 1

350 kg Schwefelsäure mit 45 Gew.-% SO₄

250 kg Eloxalsäure⁷ mit 1 Gew.-% Al und 20 Gew.-% SO₄

25 ⁷ Aluminium-haltige Schwefelsäure aus Eloxierbetrieben.

Durch chemische Umsetzung entsteht ein hochweißes Kristallwasser-haltiges Calciumaluminatsalz-Präzipitat. Nach einer Rührzeit von 300 min hat sich das zuvor gelöste Sulfat zu über 90 % in schwerlösliches Calciumaluminatsalz-

30 Präzipitat umgesetzt. Das Präzipitat wird als Filterkuchen abgetrennt und zerkleinert oder suspendiert oder gegebenenfalls getrocknet oder mahlgetrocknet.

14

Teilen Anionen, bezogen auf den Gesamt-Aluminiumgehalt der Suspension, zugibt.

16. Verwendung der bei dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15 erhaltenen Produkte in Form einer wässrigen Suspension und/oder in fester Form als hochweißes Streich-Pigment für die Oberflächenbeschichtung von Papier oder als Füllstoff bei der Herstellung von Papier oder bei der Herstellung von Farben und Lacken, vorzugsweise für den Innen- und Außenbereich.

10 17. Verwendung der bei dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15 erhaltenen Produkte als flammhemmender Füllstoff für den Brandschutz in Baustoffen, Isoliermaterialien, Putzen, Tapeten, Pappen, Papieren, für die Herstellung von Farben und Lacken, als Füllstoff zur Herstellung von Gips- bzw. Bauplatten oder als hydraulisch aktives Additiv zur Herstellung von 15 Quellzementen, Quellgipsen und Estrichen, zur Mikrofaserbewehrung in Zementen und Mörteln oder als Quellkomponente bei der Herstellung von explosionsfreien Sprengstoffen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interr. Application No

PCT/EP 98/07174

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C01F7/00 D21H17/67 D21H19/38

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC.

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C01F D21H

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2 636 830 A (WALL) 28 April 1953 (1953-04-28) the whole document ---	1,3,4,6, 7,9,16, 17
X	DE 196 11 454 A (RETHMANN LIPPEWERK RECYCLING G) 25 September 1997 (1997-09-25) the whole document ---	16,17
A	WO 92 15525 A (BAERLOCHER GMBH) 17 September 1992 (1992-09-17) the whole document ---	2,12,13
A	DD 153 967 A (WOLF FRIEDRICH;HEYER WOLFGANG) 17 February 1982 (1982-02-17) --/-	1,12-17

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

12 July 1999

20/07/1999

Name and mailing address of the ISA

Authorized officer

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Zalm, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interr. Application No

PCT/EP 98/07174

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 723 933 A (KEMIRA KEMI AB) 31 July 1996 (1996-07-31) the whole document -----	1,12-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/07174

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 2636830	A	28-04-1953	NONE		
DE 19611454	A	25-09-1997	WO	9735807 A	02-10-1997
WO 9215525	A	17-09-1992	DE	4106403 A	03-09-1992
			AU	1267492 A	06-10-1992
			MX	9200874 A	01-09-1992
			PT	100172 A	31-05-1993
DD 153967	A	17-02-1982	NONE		
EP 0723933	A	31-07-1996	SE	508128 C	31-08-1998
			AU	4213896 A	01-08-1996
			CA	2167890 A	25-07-1996
			FI	960327 A	25-07-1996
			JP	8310811 A	26-11-1996
			NO	960273 A	25-07-1996
			NZ	280873 A	22-09-1997
			SE	9500264 A	29-08-1996
			US	5904856 A	18-05-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Aktenzeichen

PCT/EP 98/07174

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C01F7/00 D21H17/67 D21H19/38

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C01F D21H

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2 636 830 A (WALL) 28. April 1953 (1953-04-28) das ganze Dokument ---	1, 3, 4, 6, 7, 9, 16, 17
X	DE 196 11 454 A (RETHMANN LIPPEWERK RECYCLING G) 25. September 1997 (1997-09-25) das ganze Dokument ---	16, 17
A	WO 92 15525 A (BAERLOCHER GMBH) 17. September 1992 (1992-09-17) das ganze Dokument ---	2, 12, 13
A	DD 153 967 A (WOLF FRIEDRICH;HEYER WOLFGANG) 17. Februar 1982 (1982-02-17) ---	1, 12-17
A		-/-



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die es die Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"g" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12. Juli 1999

Absendedatum des internationalen Rechercheberichts

20/07/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl
Fax. (+31-70) 340-2016

Bevollmächtigter Bediensteter

Zalm. W

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. .ales Aktenzeichen

PCT/EP 98/07174

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 723 933 A (KEMIRA KEMI AB) 31. Juli 1996 (1996-07-31) das ganze Dokument -----	1, 12-17

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern. Aktenzeichen

PCT/EP 98/07174

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 2636830	A	28-04-1953	KEINE		
DE 19611454	A	25-09-1997	WO	9735807 A	02-10-1997
WO 9215525	A	17-09-1992	DE	4106403 A	03-09-1992
			AU	1267492 A	06-10-1992
			MX	9200874 A	01-09-1992
			PT	100172 A	31-05-1993
DD 153967	A	17-02-1982	KEINE		
EP 0723933	A	31-07-1996	SE	508128 C	31-08-1998
			AU	4213896 A	01-08-1996
			CA	2167890 A	25-07-1996
			FI	960327 A	25-07-1996
			JP	8310811 A	26-11-1996
			NO	960273 A	25-07-1996
			NZ	280873 A	22-09-1997
			SE	9500264 A	29-08-1996
			US	5904856 A	18-05-1999